Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Dihydrobrucin und die Umsetzungen der Reaktionsprodukte

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde genehmigt
von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

vorgelegt von

Kurt Jaegers

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Februar 1937

Tag der Promotion: 15. April 1937

Jena 1937

Verlag: Universitäts-Buchdruckerei Gustav Neuenhahn, Jena

N 5

Referenten: Prof. Dr. H. Leuchs
Prof. Dr. E. Tiede

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535726_0086

Einleitung.

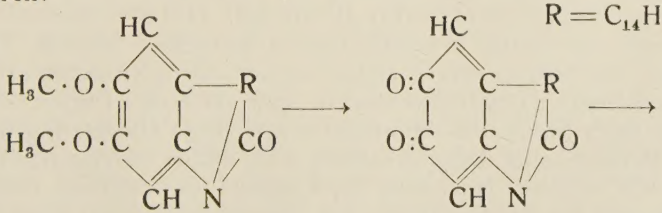
Reduktionsprodukte der Strychnos-Basen sind schon oft als Ausgangsmaterial für Konstitutionsuntersuchungen dieser Alkaloide benutzt worden. Schon A. Skita und H. H. Frank (1) erhielten durch katalytische Hydrierung von Brucin ein Derivat: $C_{23}H_{28}O_4N_2$, das Dihydrobrucin. Die alicyclische Kohlenstoffdoppelbindung ($=\overset{(15)}{C}=\overset{(16)}{C}=$) (2) des Strychnins ließ sich ebenfalls hydrieren, die beiden Forscher gewannen so das Dihydrostrychnin: $C_{21}H_{24}O_4N_2$. Die Basen wurden in Eisessig gelöst und bei Gegenwart von Palladium mit Wasserstoff von 1 Atm. Überdruck behandelt. Spätere Forscher, H. Wieland (3), W. H. Perkin jun. und R. Robinson (4) benutzten bei ihren Hydrierungen andere Katalysatoren und andere Lösungsmittel.

Bei der Darstellung des Dihydrobrucins wurde gefunden, daß die Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff am schnellsten und am besten verläuft, wenn man 1. Mol. Brucin in 0,8 Mol. 5-n Salzsäure und 0,2 Mol. 50proz. Essigsäure löst. Als Katalysator wurde Platinoxyd nach Adams und Voorhees (5) verwendet. Änderte man die Zusammensetzung des Lösungsmittel z. B. auf 1 Mol. Brucin 0,9 Mol. 5-n Salzsäure und 0,1 Mol. 50proz. Essigsäure oder 1 Mol. Brucin und 1 Mol. 5-n Salzsäure, so trat eine Mehraufnahme von Wasserstoff ein (bei 50 g Brucin etwa 100 bis 150 ccm), die nach H. Leuchs darauf zurückgeführt werden kann, daß etwa eine Spaltung der Ätherbrücke eintritt; auch eine allmähliche Hydrierung des Benzolkerns könnte stattgefunden haben.

Eine nähere Untersuchung dieser Reaktion ist nicht durchgeführt worden.

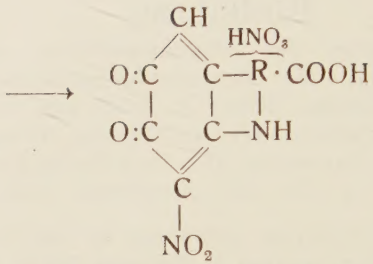
Das Dihydrobrucin wurde der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure ausgesetzt. Man erhielt das Dihydrokakothelin: $C_{21}H_{23}O_7N_3HNO_3$, welches schon früher (6) von H. Wieland nach der Vorschrift von H. Leuchs (7) dargestellt worden war. Die Entstehung des Dihydrokakothelins kann man in folgender Weise formulieren:

$R = C_{14}H_{20}ON$



Dihydrobrucin
$C_{23}H_{28}O_4N_2$

Chinon
$C_{21}H_{22}O_4N_2$



Dihydrokakothelin: $C_{27}H_{23}O_7N_3 \cdot HNO_3$

Die Umsetzung verläuft analog der des Brucins (8). Als Zwischenprodukt tritt ein „Chinonkörper" auf (9), im weiteren Reaktionsverlauf wird ein H-Atom des Benzolkerns durch die NO_2-Gruppe ($:C \cdot H \rightarrow :C \cdot NO_2$) ersetzt. Fernerhin lagert sich ein Molekül Wasser an und bewirkt die Aufspaltung der $:N^a—C:O$ Bindung zu $:NH\ HOOC$. — Das basische, tertiäre Stickstoffatom $(—\overset{(13)}{N}\overset{(12)}{—}\overset{(b)}{\overset{(1)}{}})$ geht mit der Salpetersäure salzartige Bindung ein und wird somit fünfwertig. Man kann also das Dihydrokakothelin als das Nitrat eines hydratisierten „Nitrochinons" auffassen.

Um obige Annahmen zu beweisen, wurden die folgenden Untersuchungen durchgeführt.

Zum Nachweis der Chinongruppe wurde durch Umsetzung mit Hydroxylamin-chlorhydrat ein Oxim dargestellt, dessen salpetersaures Salz in wohlkrystallisierter Form erhalten werden konnte. Trotz großen Überschuß an salzsaurem Hydroxylamin isolierte man nur das Monoxim: $C_{21}H_{24}O_7N_4 \cdot HNO_3$. Die zweite noch vorhandene C:O-Gruppe trat nicht in Reaktion. Als Formulierung könnte man deshalb die tautomere „Nitrosophenolform" annehmen: $:C:O$, $:C:(N \cdot OH) \rightarrow :C \cdot OH$, $:C \cdot (NO)$. Durch Umsetzung des Nitrats mit verdünnter Natronlauge konnte die freie Base: $C_{21}H_{24}O_7N_4$ dargestellt werden, die in heißem Wasser wesentlich schwerer löslich ist (1:1500) als ihr Salz (1:140). Sowohl die Base als auch das Nitrat krystallisierte in hellgelben Nadeln. Die Oxydation mit Salpetersäure ergab wieder das „Nitrochinon". Dieses so erhaltene Dihydrokakothelin gab violette Farbreaktion mit schwefliger Säure, das Monoxim zeigte diese Umsetzung nicht. Auf den Mechanismus dieser Reaktion wird später eingegangen werden.

Ein weiterer Nachweis der Chinon- und zugleich Nitrogruppe ergab sich bei der Reduktion des „Nitrochinons" mit Zinn und starker Salzsäure. Wie zu erwarten war, trat Hydrochinonbildung ein $:C:O—:C:O \rightarrow :C \cdot OH—\ :C \cdot OH$, die Nitrogruppe $:C \cdot NO_2$ wurde zur

Aminogruppe :C·NH_2 reduziert. Das Aminohydrochinon wurde als farbloses Diperchlorat erhalten, wobei sich neben dem tertiären Stickstoffatom des Moleküls, auch noch die neuentstandene Aminogruppe an der Salzbildung beteiligte: $C_{21}H_{27}O_5N_32HClO_4$. Die Substanz konnte nur aus 2-n Perchlorsäure umkrystallisiert werden, da beim Umlösen aus Wasser oder verdünnter Perchlorsäure Hydrolyse eintrat; was zu Verbrennungswerten führte, die zwischen einem Mono- und einem Diperchlorat lagen.

Dieselbe Reduktion wurde auch katalytisch durchgeführt. Hier konnte die Wasserstoffaufnahme genau gemessen werden; es zeigte sich, daß die zu erwartende Menge (4 Atome Wasserstoff je Mol.) aufgenommen wurde. Die katalytische Reduktion gelang nur in neutraler Lösung. In perchlorsaurem Medium blieb die Reaktion zum Teil auf der Stufe des „Nitrohydrochinons" stehen, das als perchlorsaures Salz schwer löslich ist und so nicht weiter hydriert werden konnte. Das auf diese Weise erhaltene violette Nitrohydrochinon: $C_{21}H_{25}O_7N_3 \cdot HClO_4$ wurde mit Salpetersäure wieder zum Nitrochinon oxydiert. Die völlig hydrierte Lösung ist farblos, als Zwischenstufen treten Farbtöne auf wie: gelbbraun, dunkelviolett, hellviolett. Enthält die farblose Lösung noch Platinkatalysator, so ist sie vor jeder Berührung mit dem Luftsauerstoff zu schützen (CO_2-Atmosphäre). Es tritt sofort oxydative Zersetzung ein zu dunkelblau bis violetten Produkten.

Das „Aminohydrochinon" wurde der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (wasserfrei) ausgesetzt. Die erhaltene Triacetylverbindung: $C_{27}H_{31}O_7N_3 \cdot HClO_4$ krystallisierte in langen, farblosen Nadeln. Bei dieser Umsetzung wurden nicht nur die beiden OH-Gruppen und die Aminogruppe acetyliert, sondern es trat auch Abspaltung von einem Molekül Wasser ein, was darauf schließen läßt, daß wieder Ringschluß zwischen der Carboxyl- und der Imidgruppe eingetreten ist.

Während sich die Reduktion des Dihydrokakothelins sowohl mit Zinn und Salzsäure als auch katalytisch durchführen ließ, gelang die Reduktion des Oxims nur auf dem katalytischen Wege. Die Empfindlichkeit der völlig hydrierten Lösung gegen Luftsauerstoff war hierbei so groß, daß sich vollkommen farblose, also absolut reine Präparate überhaupt nicht darstellen ließen. Das „Diaminophenol", das eigentlich auftreten müßte, (10) ist hier nur ein Zwischenprodukt der Reaktion, was auch aus der Aufnahme von 10 Atomen Wasserstoff je Mol. hervorgeht. Durch Hydrolyse spaltet sich noch Ammoniak ab. Die eine Aminogruppe wandelt sich in eine Hydroxylgruppe um. Die Abspaltung eines Moleküls Wasser, also Übergang in die „Anhydridform", ist hier ebenfalls beobachtet

worden. Man gelangte so zu einem „Aminohydrochinonanhydrid“: $C_{21}H_{25}O_4N_3 2HClO_4$, das genau wie die ringoffene Verbindung als Diperchlorat krystallisierte. Aus den Mutterlaugen der Reaktion konnte Ammoniumperchlorat isoliert werden, was den Reaktionsverlauf auch noch erklärt. Das Aminohydrochinonanhydrid wurde nun ebenfalls acetyliert. Das Perchlorat: $C_{27}H_{33}O_8N_3 \cdot H\,ClO_4$ krystallisierte auch in langen Nadeln. Die Analysenwerte stimmten mehr auf eine ringoffene Form. Die Acetylierung, als stark wasserabspaltende Reaktion, bewirkt sehr oft (s. oben) gerade das Gegenteil. Es könnte nur bei der Aufarbeitung, durch Anlagerung von 1 Mol. Wasser, wieder Ringspaltung eingetreten sein. Bei dem hohen Molekulargewicht der Verbindung läßt die Analyse einen völlig sicheren Entscheid in dieser Richtung aber nicht zu. Dem Trockenverlust nach, der einmal 3,4 Proz. beträgt (Anhydrid), das anderemal 6,7 Proz. (Ringoffen), sollte man annehmen, daß es sich um zwei verschiedene Körper handelt. Die Krystallformen wiederum sind aber gleich, was bei so ähnlichen Substanzen noch nicht die Identität beweist.

Das bei der katalytischen Hydrierung des Dihydrokakothelins als Zwischenprodukt auftretende violette Nitrohydrochinonperchlorat wurde noch auf anderem Wege erhalten. Behandelte man Dihydrokakothelin mit schwefliger Säure, so erhielt man tiefviolett gefärbte Lösungen. Die Reduktionswirkung der schwefligen Säure äußert sich in der Veränderung der Chinongruppe, die Nitrogruppe bleibt in diesem Falle unangegriffen. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung (11):

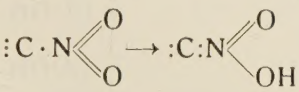
$$C_{21}H_{23}O_7N_3 \cdot X + H_2 \rightarrow C_{21}H_{25}O_7N_3 \cdot X$$
$$(X = 1\ \text{Mol. Säure})$$

Diese violetten Präparate müßten nun durch oxydierende Mittel, z. B. Salpetersäure, wieder in die gelben Salze der Kakothelinbase zurückverwandelt werden. Von dieser Umsetzung wurde Gebrauch gemacht bei der Aufarbeitung der Mutterlaugen der Dihydrokakothelindarstellung. Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die Lösung wurde die schwerer lösliche Nitrohydrochinonverbindung ausgefällt. Dann wurde mit Salpetersäure oxydiert; man erhielt so wiederum Dihydrokakothelin. Uei längerem Stehen trat meistens schon von selber Oxydation ein, da die Salpetersäure, die ja zur Umsetzung des Dihydrobrucins verwendet wurde, oft nicht völlig ausgewaschen war. Auch gegenüber Luftsauerstoff erwies sich die Substanz als nicht beständig. Die violette Farbreaktion mit schwefliger Säure wurde während der Arbeit, falls nötig, zum Nachweis des „Dihydrokakothelins“ verwendet.

Um den salpetersauren Rest des Dihydrokakothelins zu entfernen, ließ man Schwefeldioxyd zuerst bei 0° einwirken, es entstand das grau-weiße „Nitrochionsulfit“: $C_{21}H_{23}O_7N_3 \cdot H_2SO_3$ (12). Durch weitere Umsetzung mit Schwefeldioxyd in der Wärme wurde das violette Nitrohydrochinon erhalten, dessen Hydrochlorid und Perchlorat sich beide gut zur Abscheidung eignen. Die Formel $C_{21}H_{25}O_7N_3$ kann man wie folgt auflösen:

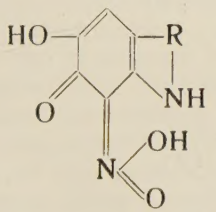
$$C_{17}H_{21}O\{C\cdot(OH); C\cdot(OH); C\cdot(NO_2); NH; COOH\}$$

Äthylalkoholische Salzsäure ergab, bei Gegenwart von Aceton, violette Mono-äthylestersalze: $C_{23}H_{29}O_7N_3 \cdot HCl$. Die hellgelbe Krystallisation, die als erste isoliert wurde, beruht sicher auf einer Anlagerung von Salzsäure und Äthylalkohol (13). Außerdem reagierte die Carboxylgruppe unter Bildung des Esters: $CO_2C_2H_5$. Bei längerer Einwirkung von äthylalkoholischer Salzsäure auf das Nitrohydrochinonhydrochlorid trat eine dunkelrote Diäthylverbindung auf: $C_{25}H_{33}O_7N_3HCl$. Sowohl beim Mono- als auch beim Di-ester ist der Eintritt der Estergruppen durch die Zeisel-Vieböcksche Untersuchungsmethode einwandfrei nachgewiesen worden. Da obiger Formel nach zunächst die zweite veresterbare Säuregruppe fehlt, gibt H. Leuchs dafür folgende Erklärung (14): Die Nitrogruppe geht in die Isonitrogruppe über:



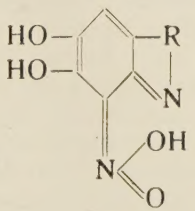
Somit würde wieder eine chinoide Gruppierung am Benzolkern anzunehmen sein.

I.



oder

II.

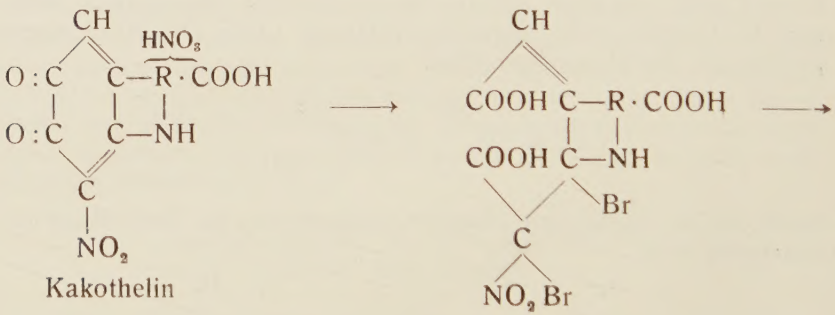


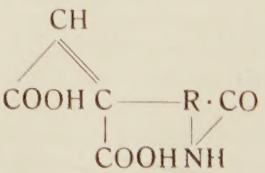
Das H-Atom kann entweder aus den Hydroxylgruppen stammen (I) oder aus dem NH-Rest (II), der ja in diesem Falle vorhanden ist. So würde sich auch die starke Farbe dieser Reduktionsprodukte des Dihydrokakothelins erklären, die beim Übergang in eine benzoide Form nicht auftreten sollte.

Ein Diacethylkörper, $C_{25}H_{29}O_9N_3 \cdot HClO_4$, entstand beim Umsetzen des violetten Nitrohydrochinons mit Essigsäureanhydrid. Bei dieser Verbindung, die eine rot-braune Farbe hat, sind die beiden Hydroxylgruppen festgelegt; die Ringspaltung (NH, COOH) ist noch vorhanden, die tiefviolette Farbe ist aber verschwunden. Es scheint demnach doch eine der Hydroxylgruppen an der obigen Umwandlung beteiligt zu sein (Fall I). Im Fall II würde der Eintritt der beiden Acetylgruppen eine Farbverschiebung hervorgerufen haben. Die in der freien Form noch vorhandenen Gruppen könnten auch als „Auxochrome" gewirkt haben.

Nachdem durch vorliegende Untersuchungen die Konstitution des Dihydrokakothelins genügend gesichert schien, wurden Abbaureaktionen mit dem Körper vorgenommen.

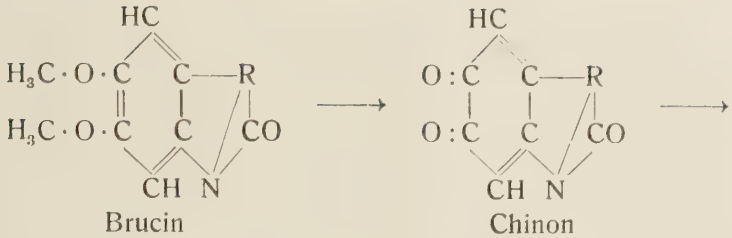
H. Leuchs erhielt aus Kakothelin und Brom in Bromwasserstofflösung (15), später auch durch direkte Oxydation des Brucins (16) mit Chromsäure, die Hanssen-C_{19}-Säure: $C_{19}H_{22}O_6N_2$ (17). Ihre Entstehung wird durch folgende Formeln erklärt (18):

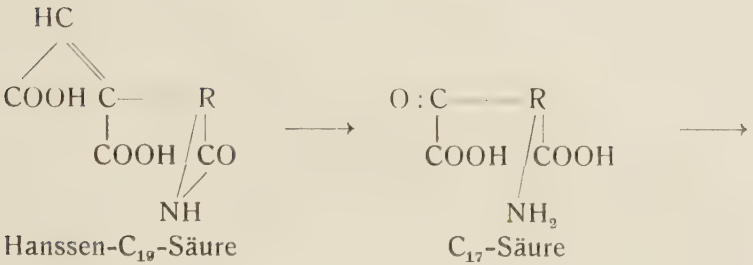


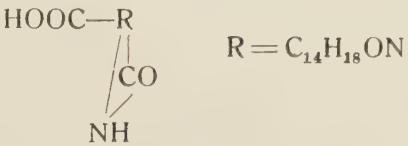


Hanssen-C_{19}-Säure

Der Verlauf der Chromsäureoxydation des Brucins (19) läßt sich folgendermaßen formulieren:







Hanssen-C_{16}-Säure

Diese Abbaureaktionen wurden von H. Wieland und Mitarbeitern auch am Dihydrobrucin durchgeführt. Die Dihydro-C_{19}-Säure (20) erhielten sie, analog der Vorschrift von H. Leuchs (15), über das Dihydrokakothelin. Der Weg wurde auch zur Darstellung des bei dieser Arbeit verwendeten Materials gewählt. Die den C_{19}- und C_{16}-Säuren entsprechenden Dihydroprodukte, isolierten obige Forscher auch bei der Oxydation des Dihydrobrucins mit Chromsäure. In der Besprechung dieser Arbeit gibt H. Wieland an, daß eine Dihydro-C_{17}-Säure nicht erhalten werden konnte (21).

Die Abbauversuche am Dihydrokakothelin über die C_{19}-Stufe sind also in dieser Richtung aufgenommen worden. Es gelang durch Oxydation mit Bariumpermanganat in alkalischer Lösung, das C_{19}-Perchlorat $C_{19}H_{24}O_6N_2 \cdot HClO_4$ zum bisher unbekannten Dihydro-C_{17}-Körper abzubauen: $C_{17}H_{22}O_5N_2 \cdot HClO_4$. Als Keto-carbonsäure

müßte sie typische Ketonreaktion zeigen. Mit Semicarbazid-Hydrochlorid wurde daher zum C_{17}-Semicarbazon umgesetzt, dessen Perchlorat $C_{18}H_{25}O_5N_5 \cdot HClO_4$ als schwer lösliches Salz (1:100) gut gereinigt und einwandfrei identifiziert werden konnte. Weder die Dihydro-C_{19}- noch die Dihydro-C_{16}-Säure hätte diese Umsetzung geben können. Die Existenz der Dihydro-C_{17}-Säure ist damit bewiesen. Fernerhin gelangten H. Leuchs und H. Grunow auch durch Chromsäureabbau des Dihydrobrucins zur Dihydro-C_{17}-Säure (22). Somit ist fast gleichzeitig von zwei Seiten her die C_{17}-Zwischenstufe beim oxydativen Abbau des Dihydrobrucins sichergestellt worden. Die Mutterlaugen der Permanganat-Oxydation lieferten bei der Aufarbeitung noch eine Fraktion, deren Krystallform aber nicht einheitlich war. Bei einem Hydrierungsversuch wurde kein Wasserstoff aufgenommen, was dafür spricht, daß das C_{17}-Produkt nicht vorlag. Es wird sich eher um etwas bei der Umsetzung entstandenes C_{16}-Produkt handeln. Die Untersuchung dieses, in geringer Menge entstehenden Nebenproduktes, ist, da es sich sicher um einen bekannten Stoff handelt, nicht weiter durchgeführt worden. Bei der Hydrierung des C_{17}-Perchlorats wurde zwar die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen, es konnte aber kein krystallisiertes Produkt erhalten werden.

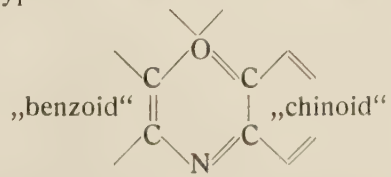
Nachdem vorhergehende Konstitutionsermittlungen und Abbaureaktionen des Dihydrokakothelins abgeschlossen waren, ist dieses Forschungsgebiet verlassen worden.

Wie schon am Anfang dieser Ausführung erwähnt wurde, ist das Dihydrokakothelin das Endprodukt der Dihydrobrucin-Salpetersäure-Reaktion. Diese Umsetzung verläuft genau so wie die Umsetzung von Brucin mit Salpetersäure, die wegen ihrer stark dunkelroten Färbung schon lange in der analytischen Chemie zum Nachweis der Salpetersäure verwendet wird. Weder das Kakothelin noch sein Dihydroprodukt kann, da sie ja beide nur orangefarbig sind, die Ursache dieser Farbreaktion sein. Als dunkelrotfarbiges Zwischenprodukt ist vielmehr der eingangs schon hervorgehobene „Chinonkörper" anzusehen, wie sich das in vielen Fällen beim Brucin und seinen Derivaten schon beweisen ließ (23). Das aus Dihydrobrucin durch verdünnte Salpetersäure gewonnene „rote Chinon": $C_{21}H_{22}O_4N_2$ krystallisierte mit einem Molekül Wasser, welches auch durch längeres Trocknen im Vakuum nicht vollständig entfernt werden konnte. Die freie Base ist genau wie das analoge nicht hydrierte Produkt außerordentlich reaktionsträge. Durch Umsetzung mit Säuren konnten, trotz vieler verschiedener Versuche, niemals krystallisierte Stoffe erhalten werden. Mit Hydroxylaminchlorhydrat bildete sich aber, das erstemal bei einem dieser Chinonkörper, ein gut

krystallines, gelbraunes Oxim: $C_{21}H_{23}O_4N_3 \cdot HCl$. Diese Substanz, die sich durch Umkrystallisieren aus Wasser gut reinigen ließ, wurde zu weiteren Untersuchungen benützt. Das Perchlorat: $C_{21}H_{23}O_4N_3 \cdot HClO_4$ ist ebenfals gut krystallin und etwas schwerer löslich als das Hydrochlorid.

Bei der katalytischen Hydrierung des Hydrochlorids des Oxims, die in verschiedenen Medien durchgeführt wurde: neutral, salzsauer, perchlorsauer, wurde einmal aus einer stark perchlorsauren Lösung ein sehr leicht lösliches Präparat: $C_{21}H_{25}O_3N_32HClO_4$ isoliert. Die eigentliche Hydrierung (Aufnahme von 4 H-Atomen je Mol.) ging in allen versuchten Fällen sehr gut, die Aufarbeitung der völlig hydrierten, farblosen Lösung gelang nur in einem Falle. Bei Gegenwart von Luftsauerstoff tritt, wie im Verlauf dieser Arbeit schon öfter beobachtet wurde, sofort Umwandlung ein zu dunkelblau bis violetten Produkten. Eine Verarbeitung dieser dunklen Schmieren war nicht möglich. Trotzdem in ständiger Kohlendioxyatmosphäre bei obigem Falle gearbeitet wurde, war das erhaltene Präparat auch stark dunkelblau gefärbt, es konnte nur unter großen Verlusten mehrfach aus 2-n Perchlorsäure umkrystallisiert werden. So wurde wenigstens eine beinahe farblose Substanz erhalten, deren Analysenwerte auf ein Diperchlorat des „Amino-oxy-dihydrostrychnins" stimmten. Die :C:O-Gruppe wurde zur :C·OH-Gruppe, die :C:N·OH zur :C·NH_2-Gruppe reduziert, die sich auch hier an der Salzbildung beteiligte. Somit wurde hier ein neuer Übergang zu den Derivaten der Dihydrostrychninreihe gefunden. Die Substanz wäre auch zu betrachten als ein Aminoprodukt des α- oder β-Dihydro-Colubrins, die noch vorhandene $CH_3 \cdot O$-Gruppe ist hier durch die OH-Gruppe ersetzt (24).

Das Auftreten der starken Färbung bei der Zersetzung könnte dadurch erklärt werden, daß zwei Moleküle kuppeln zu einem Oxazinfarbstofftypus:



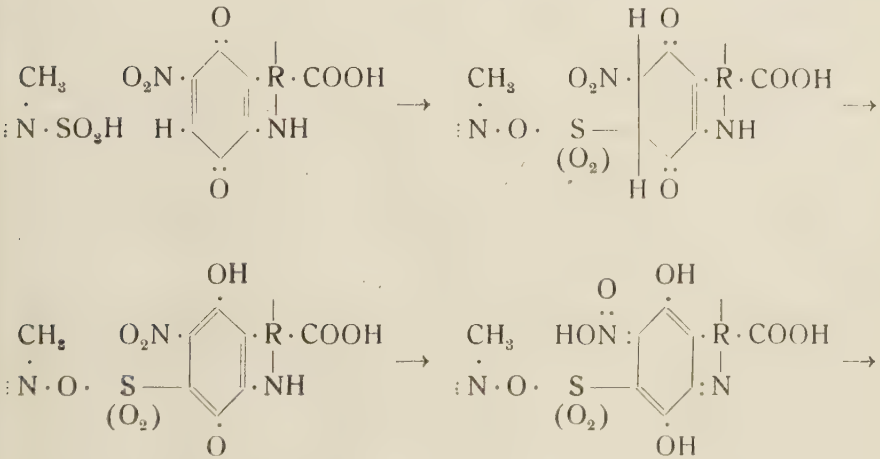
Zumal da bei Reduktion mit Zinn und Salzsäure Entfärbung auftritt, die beim Schütteln an der Luft sofort wieder verschwindet. Um die störenden Umsetzungen zu vermeiden, und um zu einem beständigen Präparat dieser Reihe zu gelangen, wurde nach der Hydrierung in essigsaurer Lösung zuerst in der Kälte, dann in

der Wärme mit Essigsäureanhydrid umgesetzt. Sowohl die beiden Wasserstoffatome der Aminogruppe als auch das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe konnten festgelegt werden. Das erhaltene farblose, in viereckigen Tafeln krystallisierende Triacetylperchlorat: $C_{27}H_{31}O_6N_3 \cdot HClO_4$ war eine durchaus beständige Verbindung. Durch Verseifung mit 1-n Natronlauge wurden zwei Acetylgruppen abgespalten, diese Monoacetylverbindung ist wiederum etwas bläulich gefärbt. Da es wahrscheinlich war, daß die phenolische Hydroxylgruppe bei dieser Verbindung: $C_{23}H_{27}O_4N_3 \cdot HClO_4$ wieder vorhanden ist, wurde eine Methylierung versucht. Weder die Umsetzung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung noch die Methylierung mit Diazomethan in Chloroformlösung führte zu krystallinen Produkten. Im ersteren Falle trat starke rotbraune Färbung auf, was wohl wieder auf Zersetzung hindeutete. Die Triacetylverbindung zeigt hier wenigstens, daß die in dieser Reihe liegenden Derivate, falls sie völlig rein erhalten werden können, auch durchaus farblos sind. Zum Beweis dessen wurde auch noch das von W. H. Perkin jun. und R. Robinson (25), nach der Vorschrift von H. Leuchs (26), dargestellte Bisapomethyldihydrobrucin als Perchlorat isoliert und acetyliert. Das erhaltene Diacetylperchlorat: $C_{25}H_{28}O_6N_2 \cdot HClO_4$ krystallisierte, analog der obigen Triacetylverbindung, in farblosen, viereckigen Tafeln.

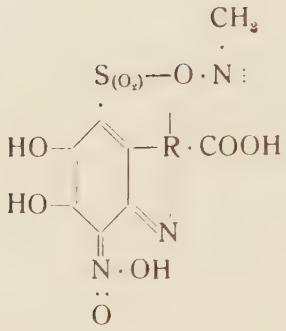
Um die Konstitution des reaktionsträgen „roten Chinonkörpers“ ($C_{21}H_{22}O_4N_2$) noch weiterhin zu klären, wurde Kondensation mit Benzaldehyd versucht. Die Entstehung solcher Benzalverbindungen beruht, wie W. H. Perkin jun. und R. Robinson (27) das zuerst beim Brucin, Strychnin und verwandten Basen festgestellt haben, auf der reaktionsfähigen Methylengruppe der Anordnungen (a) $N \cdot CO \cdot CH_2$. Bei der Umsetzung wurde durch Fällung mit Jodmethyl aus methylalkoholischer Lösung ein fast völlig krystallines dunkelrotes Präparat erhalten. Die Werte der Mikroverbrennung stimmten in bezug auf Kohlenstoffgehalt für die Benzalverbindung: $C_{28}H_{26}O_4N_2 \cdot CH_3 \cdot J$, der Wasserstoffwert wäre aber völlig falsch. Auf das Jodmethylat des „roten Chinons“ oder dessen Hydrat würde aber keiner der beiden Werte stimmen. Es ist daher wohl anzunehmen, daß eine Kondensation mit Benzaldehyd eingetreten ist, zumal dies, wie eine Probe ergab, auch der Fall zu sein scheint bei der Umsetzung des Oxims mit Benzaldehyd.

Durch die Anwesenheit des tertiären Stickstoffatoms sind die Strychnosbasen befähigt, Dimethylsulfatverbindungen zu liefern (28). Das Dihydrobrucin setzt sich zum Dihydrobrucindimethylsulfat um: $C_{23}H_{28}O_4N_2 \cdot (CH_3)_2SO_4$. Baut man diesen Körper, analog dem Dihydrobrucin, mit Salpetersäure ab, so gelangt man zum

Methyldihydrokakothelin: $C_{22}H_{26}O_7N_3 \cdot NO_3$. Dieses Nitrat, das sich ebenfalls vom Dihydrokakothelin ableitet, enthält statt H und NO_3 am tertiären Stickstoffatom CH_3 und NO_3 angelagert. Behandelte man dieses Methyldihydrokakothelin mit Schwefeldioxyd bei 0°, so trat, ein Austausch der NO_3- mit der SO_3H-Gruppe ein. Dieses grau-weiße Methylnitrochinonsulfit: $C_{21}H_{23}O_7N_3 \cdot SO_3H$, setzte sich ebenfalls, bei Einwirkung von Schwefeldioxyd in der Wärme, zum violetten Methylnitrohydrochinonkörper um, dessen perchlorsaures Salz: $C_{21}H_{25}O_7N_3 \cdot CH_3 \cdot ClO_4$ leicht erhalten werden konnte. Läßt man aber auf 1 Mol. Methylnitratverbindung 1 Mol. Natriumsulfit einwirken, so findet zwar violette Färbung, aber keine Reduktion (Aufnahme von 2 H-Atomen) statt. Die so erhaltene „violette" Monomethylsulfitverbindung der Dihydrokakothelinbase $C_{21}H_{23}O_7N_3 \cdot CH_3 \cdot SO_3H$ stellt also ein Isomeres des Ausgangsmaterials dar. Durch Einwirkung von Schwefelsäure, von dieser Reaktion wurde bei der Isolierung des Stoffes Gebrauch gemacht, tritt keine Veränderung auf; schweflige Säure wird also auf keinen Fall abgespalten. Daher muß der SO_3H-Rest, außer salzartig am basischen Stickstoffatom, noch an eine andere Stelle des Moleküls gebunden sein. H. Leuchs erklärt die Haftfestigkeit des SO_3H-Restes und das Auftreten der violetten Farbe bei diesem Körper durch folgende Bindung (29):



Es hat sich neuerdings herausgestellt, daß eine Orthochinonform vorliegt, die letzte Formel wäre dann folgendermaßen aufzulösen:



Die schweflige Säure liegt, da sie ja in erster Linie an das tertiäre Stickstoffatom gebunden ist, in Form eines sauren Ammoniumsalzes vor. Dieses reagiert mit dem hier ja vorhandenen Chinonkern unter Bildung eines inneren Salzes einer Sulfonsäure :N·O-S(O_2)C oder als Phenylsulfitestergruppe N·O—S(:O)·O·C. Die chinoide Gruppierung geht unter Enolisierung in die Hydrochinonform über. Dadurch wird erklärlich, daß hier weder Wasserstoff von außen aufgenommen, noch von einer anderen Stelle des Moleküls abgegeben wurde. Nimmt man weiterhin die Umwandlung der Nitro- in die Isonitrosoform an, so tritt abermals chinoide Anordnung auf und es erklärt sich auch die tief violette Farbe des Stoffes. Gegen die oxydative Einwirkung von Salpetersäure ist dieser so gebundene SO_3H-Rest ebenfalls beständig, es tritt aber Aboxydation von 2 Wasserstoffatomen ein. Die Angriffsstellen sind hier die beiden ortho-ständigen, neuentstandenen Hydroxylgruppen. In der Tat verschwand auch die violette „Hydrochinonfarbe". Das um 2 Wasserstoffatome ärmere rotgelbe Methylsulfit: $C_{21}H_{21}O_7N_3 \cdot CH_3 \cdot SO_3H$ hatte wieder die gleiche Farbe des Ausgangsmaterials, des rotgelben Methyldihydrokakothelins.

Vorliegende Arbeit bestätigt somit, daß die hier gefundenen Ergebnisse der Untersuchungen des Dihydrobrucins analog sind den Umsetzungen des Brucins. Abweichend in seinem Verhalten war das hydrierte „rote Chinon", dessen Oxim in nicht hydrierter Form bisher noch nicht dargestellt werden konnte.

Beschreibung der Versuche.

Katalytische Hydrierung Brucin zu Dihydrobrucin.

I. Ansatz:

50 g Brucin (6,8% H_2O).
50 ccm Wasser.
50 ccm Essigsäure (50%).
25 ccm Alkohol (absolut, unvergällt).

300 mg Platinoxyd.
130 mg Platinoxyd.

Wasserstoffaufnahme: Berechnet: 2840 ccm.
Aufgenommen: 2705 ccm.

Zeit: 9½ Stunden.

Aufnahme erfolgte nicht mehr; trotz Zusatz von 130 mg Katalysator. Die Lösung wurde filtriert, um den Katalysator abzutrennen, ammoniakalisch gemacht, dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wurde abdestilliert, der harzige Rückstand bis zur völligen Lösung mit Alkohol aufgenommen und durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Das Dihydrobrucin hielt immer Lösungsmittel (Alkohol) fest. Es wurde aber so krystallin erhalten. Ausbeute: 70 g.

II. Ansatz:

Obige Hydrierung wurde wiederholt.

200 mg Platinoxyd.
100 mg Platinoxyd.
100 mg Platinoxyd.

Aufnahme: 2720 ccm Wasserstoff.
Zeit: 11¼ Stunden.
Ausbeute: 65 g.

III. Ansatz:

4,3 g Brucin (6,8% H_2O).
10 ccm 1-n Salzsäure.
7 ccm Alkohol.

55 mg Platinoxyd.

Wasserstoffaufnahme: Berechnet: 240 ccm.
Aufgenommen: 240 ccm.

Zeit: 30 Minuten.

Das Dihydrobrucin wurde, da es beim Abdestillieren mit Chloroform harzig zurückblieb, durch Animpfen zum Krystallisieren gebracht. Es wurde versucht, das restliche Chloroform durch Absaugen im Vakuum zu entfernen. Ausbeute 5,0 g.

IV. Ansatz:

50 g Brucin (0,6% H_2O).
20 ccm 5-n Salzsäure.
2 ccm 9-n Essigsäure.
200 ccm Wasser.
200 mg Platinoxyd.
Wasserstoffaufnahme: Berechnet: 3012 ccm.
Aufgenommen: 3020 ccm.
Zeit: 4 Stunden.

Bei diesem Ansatz entspricht 1 Mol. Brucin: 0,8 Mol. Salzsäure und 0,2 Mol. Essigsäure. Die Aufarbeitung erfolgte analog der Hydrierung III. Ausbeute: 58 g.

V. Ansatz:

50 g Brucin (0,6% H_2O).
22,2 ccm 5-n Salzsäure.
1,4 ccm 9-n Essigsäure.
200 ccm Wasser.
200 mg Platinoxyd.
Aufarbeitung analog Hydrierung III und IV.
Ausbeute: 60 g.
Wasserstoffaufnahme: Berechnet: 3012 ccm.
Aufgenommen: 3110 ccm.
Zeit: 5 Stunden.

Es war in keinem Falle möglich, die letzten Reste Chloroform zu entfernen.

Darstellung des Dihydrokakothelins aus Dihydrobrucin.

35 g Dihydrobrucin (Chloroform!) und 210 ccm 7-n Salpetersäure wurden bis zur völligen Lösung auf dem Wasserbade auf etwa 80° erwärmt. Die Lösung färbt sich rotbraun. Durch etwas stärkeres Erhitzen wurde die Färbung gelbbraun und es trat fast gleichzeitig Krystallisation ein. Beim Abkühlen in Eis schied sich das Dihydrokakothelin vollkommen ab. Nach dem Absaugen wurde mit verdünnter Salpetersäure und dann mit Aceton gewaschen. Ausbeute: 22 g.

Die Mutterlauge wurde mit Schwefeldioxyd behandelt. Es trat violette Färbung auf. Über Nacht schied sich das violette Reduk-

tionsprodukt des Dihydrokakothelins krystallin ab. Die Krystalle wurden abgesaugt. An der Luft trat sofort Oxydation ein, die durch etwas Salpetersäure beschleunigt wurde. Ausbeute: 2,1 g.

Oxim der Dihydrokakothelinbase.

12 g Dihydrokakothelin wurden mit 200 ccm Wasser auf dem Wasserbade erhitzt. Bei Zugabe von 2,1 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 20 ccm Wasser trat völlige Lösung ein. Die Farbe der Lösung wurde hellgelb. Bald schieden sich gelbe Nadeln ab. Nach einer halben Stunde versetzte man mit 40 ccm 5-n Salzsäure und saugte ab. Gewaschen wurde mit 1-n Salzsäure, Aceton und Äther. Ausbeute: 7,8 g.

Zur Analyse wurde aus Wasser (Löslichkeit 1:140) umkrystallisiert. Das so gereinigte Präparat war Cl′ frei.

Verlust bei 100°, 15 mm: 0,7% (über P_2O_5).

Analyse:

167,2 mg gaben 304,3 mg CO_2 und 7,91 mg H_2O.

155,6 mg gaben 17,8 ccm Stickstoff (22°) 761,8 mm (21°).

$C_{21}H_{24}O_7N_4 \cdot HNO_3$ (507).

Ber.: C 49,6% H 4,94% N 13,7%.

Ber.: C 49,6% H 5,25% N 13,3%.

300 mg des Oxims wurden mit 8 ccm 2½-n Salpetersäure wieder durch Erhitzen auf dem Wasserbade zum Dihydrokakothelin umgesetzt. Aus der Lösung schieden sich, beim Abkühlen in Eis, rotgelbe Krystalle ab. Ausbeute: 270 mg.

Verlust bei 100° 15 mm: 3,5%.

Analyse:

137,6 mg gaben 13,6 ccm Stickstoff (22°) 160 mm (19°).

$C_{21}H_{23}O_7N_3 \cdot HNO_3$ (492).

Ber.: N 11,38%.

Gef.: N 11,25%.

Die Substanz gab in salzsaurer Lösung mit Schwefeldioxyd die violette Farbreaktion.

Aus dem salpetersauren Salz des Oxims wurde durch Zugabe von 1-n Natronlauge die freie Base dargestellt. 100 mg Nitrat wurden mit 3 ccm Wasser und 0,2 ccm 1-n Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt. Es trat bräunliche Färbung auf. In Eis schieden sich hellgelbe Krystalle ab. Ausbeute: 75 mg. Die Substanz löst sich sofort bei Zugabe geringer Mengen 1-n Salpetersäure.

Löslichkeit in heißem Wasser: 1:1500.

Reduktion des Dihydrokakothelins.

2 g Nitrat wurden mit 1,3 g Zinn und 13 ccm 12-n Salzsäure behandelt. Die Lösung wurde alsbald braun, rotbraun, violett; zum Schluß erwärmte man noch etwas auf dem Wasserbade, bis die Lösung völlig farblos war. Beim Erkalten schied sich ein Zinndoppelsalz ab. Es wurde abgesaugt und mit konz. Salzsäure gewaschen. Es wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff entzinnt, die Restlösung im Vakuum eingeengt. Bei Zugabe von 4 ccm 2-n $HClO_4$ schieden sich über Nacht aus der Lösung perlmutterartig glänzende Krystalle ab. Ausbeute: 380 mg.

Das Filtrat des Zinndoppelsalzes wurde genau so behandelt, es ergab aber keine Ausbeute mehr.

Zur Analyse wurde aus 2-n Perchlorsäure umkrystallisiert. Es wurde gewaschen mit 2-n Perchlorsäure und dann auf Ton getrocknet.

Bei analogen Ansätzen, die aus Wasser oder nur aus mit Perchlorsäure angesäuertem Wasser umkrystallisiert wurden, ergaben die Verbrennungen Kohlenstoffwerte, die zwischen einem Mono- und Diperchlorat lagen.

Verlust: Bei 100° 15 mm: 6,5%.
Bei 125° 15 mm: 7,3%.

Analyse:

123,9 mg gaben 192,4 mg CO_2 und 54,3 mg H_2O.

$C_{21}H_{27}O_5N_3 2HClO_4$ (602).

Ber.: C 41,86% H 4,82%.
Gef.: C 42,34% H 4,87%.

Katalytische Reduktion des Dihydrokakothelins.

Ansatz:

0,984 (2 MM.) Dihydrokakothelin. Im Vakuum bei 125° getr.
40 ccm Wasser (50 mg Platinoxyd).
2 ccm 2-n Perchlorsäure.

Berechnete Wasserstoffaufnahme: 192 ccm.

Die Farbe der Lösung wechselte genau wie bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure. Die Wassertsoffaufnahme blieb bei 130 ccm stehen. Die Lösung hatte eine violette Färbung.

Dauer der Hydrierung: 4½ Stunden.

Aufarbeitung:

Das Hydriergefäß wurde evakuiert, dann mit Kohlendioxyd gefüllt. Jetzt erfolgte die Zugabe von 2 ccm 2-n Perchlorsäure. Es wurde etwa 5 Minuten geschüttelt, bis der Katalysator vollkommen

ausgeflockt war. Die Lösung wurde schnell in 6 ccm 2-n Perchlorsäure filtriert und im Vakuum stark eingeengt. Im Exsikkator (über H_2SO_4) schieden sich Krystalle ab, die in Farbe und Form dem Produkt glichen, das durch Reduktion mit Zinn erhalten worden war. Ausbeute: 600 mg.

Der Rückstand auf dem Filter war Katalysator und das violette Perchlorat des „Nitrohydrochinons", das als schwer lösliches Salz ausgefallen war und nicht mehr hydriert werden konnte. Man behandelte auf dem Filter solange mit Ammoniak, bis alles, außer dem Katalysator, gelöst war. Das Filtrat wurde mit Salpetersäure versetzt. Es erfolgte Oxydation zum Dihydrokakothelin. Ausbeute: 300 mg.

Es hatten sich also nur ungefähr 600 bis 700 mg Dihydrokakothelin völlig umgesetzt, die die obige Ausbeute lieferten.

Vorhergehende Hydrierungsversuche in neutraler Lösung waren nicht gelungen. Es wurde zwar stets die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen; die Aufarbeitung scheiterte aber an der leichten Oxydierbarkeit des gewonnenen Produktes in Gegenwart des Platinkatalysators.

Bei folgendem Versuch wurde daher in neutraler Lösung reduziert und in Kohlendioxydatmosphäre aufgearbeitet.

Ansatz:

984 mg Dihydrokakothelin.

40 ccm Wasser.

50 mg Platinoxyd.

Wasserstoffaufnahme berechnet: 192 ccm; aufgenommen wurden 193 ccm.

Dauer der Hydrierung: 40 Minuten.

Aufarbeitung: Analog der obigen Hydrierung.

Ausbeute: 400 mg.

Aus der Mutterlauge wurde noch eine zweite Krystallisation isoliert. Das Produkt war bräunlich gefärbt. Ausbeute: 500 mg.

Acetylierung des „Aminohydrochinons".

920 mg Aminohydrochinon als Diperchlorat wurden unter Eiskühlung mit 10 ccm Essigsäureanhydrid behandelt; dann ließ man unter Zugabe von 150 mg wasserfreiem Natriumacetat noch eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde unter Luftabschluß im Wasserbade 2 Stunden lang auf 100° erwärmt. Die Farbe wurde allmählich dunkelrot und dann etwas hellrot. Die Lösung wurde im Vakuum-Exsikkator (Ätzkali und Schwefelsäure) eingeengt. Das zurückbleibende Harz wurde mit wenig Aceton auf-

genommen und mit 1 ccm 2-n Perchlorsäure versetzt. Es trat sofort Krystallisation ein. Nach dem Absaugen wurde mit Aceton gewaschen. Ausbeute: 400 mg.

Zur Analyse wurde aus Wasser umkrystallisiert. Unter Zugabe weniger Tropfen 2-n Perchlorsäure schieden sich reinweiße Nadeln ab, die auf Ton getrocknet wurden.

Verlust: Bei 100° 15 mm: 3,4%.

Analyse:

158,7 mg gaben 306,8 mg CO_2 und 76,7 mg H_2O.
4,801 mg „ 9,295 mg CO_2 und 2,290 mg H_2O.
139,4 mg „ 8,2 ccm Stickstoff (25°) 754 mm (20°).

$C_{27}H_{31}O_7N_3HClO_4$ (609,5).

Ber.: C 53,15% H 5,25% N 6,89%.
Gef.: C 52,72% H 5,37% N 6,56%.
C 52,82% H 5,30% (M.)

Reduktion des Oxims des Dihydrokakothelins.

Die Reduktion mit Zinn- und Salzsäure führte zu nicht krystallisierten Produkten, die auch durch versuchte Acetylierung nicht zu krystallisieren waren.

Katalytische Reduktion.

Ansatz:

500 mg Oxim (als salpetersaures Salz).
20 ccm Wasser.
50 mg Platinoxyd.

Wasserstoffaufnahme: Ber.: 120 ccm. Gef.: 127 ccm.

Bei der Reduktion zum Diaminophenol müßten 10 H je Mol. aufgenommen werden.

Die Aufarbeitung erfolgte in Kohlendioxydatmosphäre. Nach der Hydrierung wurden 4 ccm 2-n Perchlorsäure zugegeben. Beim Abfiltrieren des Katalysators färbte sich die Lösung blauviolett. Durch Einengen im Vakuum-Exsikkator erhielt man nach 2½ Tagen violette, lange Krystalle. Ausbeute: 400 mg.

Zur Analyse wurde aus 1-n Perchlorsäure umkrystallisiert. Das so erhaltene Produkt war etwas heller gefärbt.

Verlust: 100° 15 mm 21,5%.

Analyse:

149,65 mg gaben 234,1 mg CO_2 und 63,9 mg H_2O.
136,8 mg „ 8,2 ccm Stickstoff (21°) 760 mm (24,5°).

$C_{21}H_{25}O_4N_32HClO_4$ (584).

Ber.: C 43,15% H 4,62% N 7,19%.
Gef.: C 42,66% H 4,74% N 6,83%.

Ein zweiter Ansatz, der mit 2 g salpetersaurem Oxim durchgeführt wurde, lieferte bei der obigen Aufarbeitung 3 Krystallisationen.

1. Krystallisation: 1,2 g (hellblaue Krystalle).
2. Krystallisation: 250 mg (dunkelblau bis violette Krystalle).
3. Krystallisation: 100 mg Ammoniumperchlorat.

Acetylierung des Aminohydrochinonanhydrids.

500 mg Aminohydrochinonanhydrid als Diperchlorat wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid unter Eiskühlung versetzt und bei Zimmertemperatur mit 250 mg wasserfreiem Natriumacetat behandelt. Dann wurde ¾ Stunde schwach auf dem Wasserbade erwärmt. Die Farbe wurde braungelb. Die Lösung wurde im Exsikkator (Ätzkali und Schwefelsäure) eingeengt. Das zurückbleibende Harz wurde mit etwas Wasser angerieben, es schieden sich weiße Krystalle ab. Ausbeute: 350 mg.

Zur Analyse wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Nach dem Erkalten versetzte man mit 3 ccm 2-n Perchlorsäure. In Eis schieden sich dann weiße Stäbchen ab.
Verlust: 100° 15 mm 5,1%.

Analyse:

142,1 mg gaben 273,6 mg CO_2 und 70,6 mg H_2O.

$C_{27}H_{31}O_7N_3 \cdot HClO_4$ (609,5).

Ber.: C 53,15% H 5,25%.
Gef.: C 52,51% H 5,52%.

Reduktion des Dihydrokakothelins zum Nitrohydrochinon.

2 g Dihydrokakothelin wurden in 40 ccm Wasser suspendiert und bei 0° solange mit Schwefeldioxyd behandelt, bis die gelbe Farbe verschwunden war. Das erhaltene grauweiße krystalline Produkt wurde abgesaugt, mit etwas schwefliger Säure gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute: 1950 mg.

Umwandlung in die violette Form.

Die gesamte Menge wurde in 600 ccm Wasser gelöst und beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit schwefliger Säure bis zur Violettfärbung versetzt. Zur völligen Umsetzung wurde noch kurz auf offener Flamme erwärmt. Die Farbe der Lösung wurde dabei noch etwas dunkler. Nach Zugabe von 15 ccm 2-n Perchlorsäure schieden

sich nach einigen Stunden violette Krystalle ab. Ausbeute: 1600 mg. Verlust: 100° 15 mm 1%.

Analyse:

154,6 mg gaben 267,7 mg CO_2 und 70,7 mg H_2O.
$C_{21}H_{25}O_7N_3 \cdot HClO_4$ (531,5).
Ber.: C 47,41% H 4,89%.
Gef.: C 47,22% H 5,08%.

Darstellung des violetten Hydrochlorids.

2 g Dihydrokakothelin wurden in der gleichen Weise behandelt wie vorher. Nach der Umwandlung wurde mit 15 ccm 12-n Salzsäure versetzt. Es fielen im Gegensaz zum vorigen Versuch keine Krystalle aus. Die Lösung wurde daher im Vakuum auf etwa 50 bis 60 ccm eingeengt. Nach Kühlung in Eis fielen violette Krystalle. Ausbeute: 1450 mg.

Darstellung des Monoäthylesters des violetten Nitrohydrochinons.

1500 mg Nitrohydrochinon als Perchlorat wurden mit 30 ccm absol. Alkohol und 15 ccm Aceton versetzt. 20 Minuten wurde ein starker Strom trocknes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Dann wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Über Nacht schieden sich aus der Lösung rotbraune Krystalle ab. Es wurde abgesaugt, mit Alkohol und Aceton gewaschen. Beim Trocknen auf Ton wurden die Krystalle an der Luft nach und nach violett. Nach einigen Stunden lag ein einheitlich gefärbtes violettes Produkt vor. Ausbeute: 850 mg.

Zur Analyse wurde aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton, das mit Chlorwasserstoffgas gesättigt war, umkrystallisiert.

1. Krystallisation: 300 mg hellgelbe Krystalle.
2. Krystallisation: 120 mg hellgelbe Krystalle.

Beim Trocknen auf Ton wurden diese Krystalle ebenfalls violett.
Verlust: 100° 15 mm 10,2%.

Analyse:

117,1 mg gaben 236,2 mg CO_2 und 65,9 mg H_2O.
$C_{23}H_{29}O_7N_3 \cdot HCl$ (495,5).
Ber.: C 55,70% H 5,86%.
Gef.: C 55,11% H 6,25%.

Äthoxyl-Bestimmung nach Zeisel-Vieböck.

I. 34,5 mg Einwaage:
4,15 ccm 1/10-n Natriumthiosulfat.

II. 40,5 mg Einwaage:
5,05 ccm 1/10-n Natriumthiosulfat.

Ber.: $O{\cdot}C_2H_5$ 9,08%.
Gef.: (I) $O{\cdot}C_2H_5$ 9,03%.
(II) $O{\cdot}C_2H_5$ 9,36%.

Darstellung des Diäthylesters des violetten Nitrohydrochinons.

1 g violettes Nitrohydrochinon als Hydrochlorid wurde mit 35 ccm Alkohol (absolut) versetzt. Nach rund dreistündigem Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas trat völlige Lösung ein. Zwischendurch wurde zweimal etwas Schwefeldioxyd eingeleitet. Dann wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde im Vakuum-Exsikkator eingeengt. Nach 3 Tagen schieden sich aus der Lösung dunkelrote, glänzende Krystalle ab. Ausbeute: 450 mg.

Zur Analyse wurde aus wenig siedendem Alkohol umkrystallisiert.

Verlust: 100° 15 mm 11,8%.

Analyse:

117,6 mg gaben 246,5 mg CO_2 und 70,2 mg H_2O.

$C_{25}H_{33}O_7N_3 \cdot HCl$ (523,5).

Ber.: C 57,30% H 6,30%.
Gef.: C 57,27% H 6,63%.

Äthoxyl-Bestimmung.

32,1 mg Einwaage:
7,16 ccm 1/10-n Natriumthiosulfat.
Ber.: $O{\cdot}C_2H_5$ 17,3%.
Gef.: $O{\cdot}C_2H_5$ 16,7%.

Acetylierung des violetten Nitrohydrochinons.

550 mg Nitrohydrochinon als Perchlorat wurden unter Kühlung mit Eis mit 10 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Dann wurden 150 mg wasserfreies Natriumacetat zugegeben und die Lösung auf dem Wasserbade 2 Stunden (unter Luftabschluß) erwärmt. Die Farbe der Lösung wurde dunkelrot. Durch Einengen im Vakuum-Exsikkator wurde ein Harz erhalten, das beim Anreiben mit Wasser und Perchlorsäure krystallin wurde. Ausbeute: 290 mg.

Zur Analyse wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert, beim Zusatz weniger Tropfen 2-n Perchlorsäure fielen rotbraune Krystalle.

Verlust: 100° 15 mm 7,8%.

Analyse:

(I) 126,6 mg gaben 230,9 mg CO_2 und 58,2 mg H_2O.
(II) 77,7 mg „ 139,1 mg CO_2 „ 36,2 mg H_2O.
10,5 mg „ 6,2 ccm Stickstoff (24°) 754 mm (20°).

$C_{25}H_{29}O_9N_3 \cdot HClO_4$ (615,5).

Ber.: C 48,85% H 4,73% N 6,82%.
Gef.: (I) C 49,74% H 5,10% N 6,85%.
(II) C 48,82% H 5,17%.

Darstellung der $C_{19}H_{24}O_6N_2$-Säure aus Dihydrokakothelin.

10 g Dihydrokakothelin wurden in 200 ccm Wasser susperdiert und mit einer Lösung von 3 ccm Brom in 20 ccm Bromwasserstoffsäure (48%) versetzt. Es wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dabei wurde die Farbe hellgelb. Beim Stehen über Nacht bildeten sich gelbliche Krystalle. Ausbeute: 1300 mg.

Durch Einengen wurde eine zweite Krystallisation erhalten. Ausbeute: 150 mg.

Zur Analyse wurde aus 1-n Bromwasserstoffsäure umkrystallisiert.

Versuche, aus der Mutterlauge einen basischen C_{17}-Körper zu gewinnen, waren erfolglos.

Das erhaltene Bromwasserstoffsalz wurde in Wasser gelöst, unter Zugabe von 2-n Perchlorsäure wurde das Perchlorat ausgefällt.

Oxydation des C_{19}-Perchlorats mit Permanganat.

1,48 mg C_{19}-Perchlorat (3,8% H_2O, rein) (3 MM.) wurden unter Zugabe von 18 ccm 0,3-n Bariumhydroxyd, in 75 ccm Wasser gelöst. Dann wurden allmählich, unter ständigem Rühren, 18 ccm 1-n Bariumpermanganat (6 Äquivalente) hinzugegeben. Die Umsetzung trat sofort ein, was man an der Ausscheidung von braunem Mangandioxydhydrat feststellen konnte. Der Manganniederschlag wurde abfiltriert. Dann wurde die Lösung in der Hitze mit 1-n Schwefelsäure bis zur völligen Ausfällung des Bariums behandelt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, die Lösung im Vakuum, dann im Exsikkator eingeengt. Es schieden sich große, sechseckige, schwach gelb gefärbte Krystalle ab. Ausbeute: 500 mg.

Zur Analyse wurde aus heißem Wasser unter Zugabe weniger Tropfen 2-n Perchlorsäure umkrystallisiert. Ausbeute: 450 mg rein weißes Produkt.
Verlust: 100° 15 mm 5,9%.
Analyse:

4,571 mg gaben 7,855 mg CO_2 und 2,190 mg H_2O.
3,033 mg „ 0,164 ccm Stickstoff (24°) 761 mm.
$C_{17}H_{22}O_5N_2 \cdot HClO_4$ (434,5).
Ber.: C 46,95% H 5,28% N 6,44%.
Gef.: C 46,88% H 5,32% N 6,22%.

Drehung in Wasser im 1-dm-Rohr:

$$(\alpha)_{20}^{D} = -12{,}5^{0}$$

Die Substanz nahm bei der Hydrierung 2 Mol. Wasserstoff auf, es wurde aber kein krystallisiertes Produkt erhalten.

Darstellung des C_{17}-Semicarbazons.

100 mg C_{17}-Perchlorat wurden mit 4 ccm Wasser, in Gegenwart von 50 mg Semicarbazidhydrochlorid, auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Dann wurde mit wenig Wasser unter Zugabe von 2-n Perchlorsäure aufgenommen. Ausbeute: 100 mg.

Zur Analyse wurde aus heißem Wasser (1:100), welches mit 3 ccm 2-n Perchlorsäure versetzt war, umkrystallisiert. Beim Abkühlen fielen aus der Lösung weiße, silbrig glänzende Krystalle. Ausbeute: 95 mg.
Verlust: 120° (H.V.) 2,6%.

Analyse:

4,812 mg gaben 7,690 mg CO_2 und 2,390 mg H_2O.
3,165 mg „ 0,370 ccm Stickstoff (25°) 759 mm.
$C_{18}H_{25}O_5N_5 \cdot HClO_4$ (491,5).
Ber.: C 43,94% H 5,29% N 14,25%.
Gef.: C 43,60% H 5,52% N 13,38%.

Darstellung des roten Chinons der Dihydrobrucin-Salpetersäure-Reaktion.

2 g Dihydrobrucin (chloroformhaltig!) wurden feinst gepulvert und bei 0° mit 10 ccm 5-n Salpetersäure behandelt. Die Farbe der Lösung wurde sofort rosarot, um alsbald dunkelrot zu werden. Unter mehrfachem Umschütteln ließ man 1½ bis 2 Stunden bei 0° stehen, die Umsetzung ist dann bis zur völligen Lösung des Dihydro-

brucins eingetreten. Dann wurde mit etwa der dreifachen Menge Wasser verdünnt und mit einem Überschuß von einer Kaliumbicarbonatlösung versetzt. Die Lösung wurde mehrfach mit Chloroform ausgeschüttelt. Häufig, besonders bei größeren Ansätzen, treten Emulsionen auf, die die Anwendung größerer Mengen von Chloroform erfordern. Die Schichten setzen sich dann erst nach längerem Stehen ab. Die Chloroformextraktion wurde stark eingeengt, der Rest mit der dreifachen Menge Petroläther versetzt. Es schied sich ein roter, flockiger Niederschlag aus, der durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade krystallin wurde. Ausbeute: 400 mg.

Durch Einengen im Vakuum wurde aus der Mutterlauge eine zweite, etwas dunkler rote Krystallisation erhalten. Ausbeute: 50 mg.

Die Substanz ließ sich weder umkrystallisieren noch in ein Salz überführen.

Verlust: 100° 15 mm 1,9%.

Analyse:

104,5 mg gaben 254,9 mg CO_2 und 55,5 mg H_2O.

$C_{21}H_{22}O_4N_2 + 1H_2O$ (384).

$C_{21}H_{22}O_4N_2$ (366).

Ber.: C 65,48% H 6,25%.

Gef.: C 65,29% H 5,99%.

Die Analysenwerte wurden umgerechnet auf das „Hydrat": obiger Trockenverlust wurde voll berücksichtigt.

Darstellung des Oxims des roten Chinons.

300 mg Chinon wurden in 10 ccm Wasser suspendiert und mit 200 mg Hydroxylaminchlorhydrat in 5 ccm versetzt. Es wurde zwei Stunden auf dem Wasserbade auf 40° bis 50° erhitzt. Eine Farbänderung der roten Lösung trat nicht ein. Nach 8tägigem Stehen bei Zimmertemperatur bildeten sich zentimetergroße, kantige Krystalle von rotgelber Farbe. Bei späteren Versuchen konnte durch Animpfen sofort Krystallisation erzielt werden. Ausbeute: 150 mg. Verlust: 120° (H.V.) 12%.

Analyse:

4,170 mg gaben 9,180 mg CO_2 und 2,180 mg H_2O.

2,744 mg „ 0,230 ccm Stickstoff (23°) 757 mm.

$C_{21}H_{23}O_4N_3 \cdot HCl$ (417,5).

Ber.: C 60,35% H 5,75% N 10,05%.

Gef.: C 60,06% H 5,81% N 9,63%.

Löste man das Hydrochlorid in Wasser und gab dann 2-n Perchlorsäure dazu, so fiel das etwas schwerer lösliche krystalline Perchlorat.

Katalytische Reduktion des Oxims zum Aminooxydihydrostrychnin.

1,25 g des Oxims als Hydrochlorid wurden in 20 ccm Wasser gelöst und bei Gegenwart von 70 mg PtO_2-Katalysator hydriert. Es wurde in etwa 40 Minuten die berechnete Menge Wasserstoff (4-H pro Mol.) aufgenommen. Nach beendeter Hydrierung wurde das Gefäß evakuiert und mit Kohlendioxyd gefüllt, dann wurde mit 8 ccm 2-n Perchlorsäure versetzt. Es trat sofort starke violette Färbung auf. Es wurde in Kohlendioxydatmosphäre vom Katalysator abfiltriert und im Vakuum eingeengt. Aus der Lösung schieden sich nach längerem Stehen im Exsikkator tiefblaue Krystalle ab. Ausbeute: 800 mg.

Zur Analyse wurde mehrere Male aus 2-n Perchlorsäure umkrystallisiert. Ausbeute: 30 mg (schwachgefärbte Krystalle).

Aus den Reinigungsmutterlaugen wurden 420 mg des dunkelvioletten Produktes zurückgewonnen.

Verlust: 100° (H.V.) 10%.

Analyse:

3,097 mg gaben 0,205 ccm Stickstoff (23°) 756 mm.

$C_{21}H_{25}O_3N_3\,2HClO_4$ (567,5).

Ber.: N 7,41%

Gef.: N 7,59%.

Katalytische Hydrierung des Oxims und Acetylierung des erhaltenen Aminooxydihydrostriychnins.

2,1 g (5 MM.) des Oxims als Hydrochlorid wurden in 40 ccm 50proz. Essigsäure gelöst und in Gegenwart von 100 mg PtO_2-Katalysator hydriert. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wurde das Hydriergefäß evakuiert und mit Kohlensäure gefüllt. An Stelle der Perchlorsäure wurden 30 ccm Essigsäureanhydrid zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben. Es trat fast keine Verfärbung der Lösung ein. Nach Einengen im Vakuum wurden abermals 15 ccm Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat (wasserfrei) zugegeben. Im Kohlendioxydstrom wurde bei 100° acetyliert. Nach zwei Stunden wurde im Vakuum abgedampft und, um die Reste von Essigsäureanhydrid zu entfernen, mit Eisessig, 50proz. Essigsäure und Wasser abgedampft. Das gelblichweiße Harz wurde mit wenig Wasser aufgenommen und mit 5 ccm 2-n Perchlorsäure versetzt. Es trat sofort Krystallisation ein. Ausbeute: 2,0 g.

Zur Analyse wurde aus heißem Wasser (Löslichkeit 1:75) umkrystallisiert. Durch Zusatz von wenigen Tropfen Perchlorsäure fielen silbrigglänzende, viereckige Blättchen.

Verlust: 100° (H.V.) 5,2%.

Analyse:

4,531 mg gaben 8,735 mg CO_2 und 2,290 mg H_2O.
3,398 mg „ 0,206 ccm Stickstoff (23,5°) 756 mm.
$C_{27}H_{31}O_6N_3 \cdot HClO_4$ (593,5).
Ber.: C 54,59% H 5,29% N 7,08%.
Gef.: C 52,58% H 5,61% N 6,94%.

Darstellung der Monoacetylverbindung.

200 mg Triacetylperchlorat wurden in 4 ccm 1-n Natronlauge gelöst. Nach einhalbstündigem Stehen, wurde mit 4 ccm 2-n Perchlorsäure versetzt. Es trat sofort Krystallisation ein. Ausbeute: 180 mg.

Zur Analyse wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert, durch Zusatz von wenig 2-n Perchlorsäure fielen schwach blaugrün gefärbte, hochkantige Krystalle mit sechseckiger Grundfläche. Verlust: 100° (H.V.) 3,7%.

Analyse:

4,531 mg gaben 8,900 mg CO_2 und 2,290 mg H_2O.
3,255 mg „ 0,233 ccm Stickstoff (24°) 760 mm.
$C_{23}H_{27}O_4N_3 \cdot HClO_4$ (509,5).
Ber.: C 54,17% H 5,49% N 8,24%.
Gef.: C 53,59% H 5,61% N 8,23%.

Es gelang nicht, weder mit Dimethylsulfat noch mit Diazomethan, die Substanz zu methylieren.

Darstellung des Bisapomethyldihydrobrucins. (Nach der Vorschrift von W. H. Perkin jun. und R. Robinson.)

Das erhaltene Hydrochlorid wurde aus Wasser umgelöst und mit Perchlorsäure versetzt. Es fiel das schwachgelbliche Perchlorat.

Acetylierung des Bisapomethyldihydrobrucins.

600 mg Perchlorat wurden bei 0° mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 300 mg Natriumacetat (wasserfrei) versetzt. Dann wurde 1½ Stunden auf 100° erhitzt. Die Lösung wurde im Exsikkator eingeengt. Aus dem gelblichweißen Niederschlag wurden durch Anreiben mit Wasser und Perchlorsäure flache weiße Krystalle erhalten. Ausbeute: 500 mg.

Zur Analyse wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert.
Verlust: 120° (H.V.) 2,4%.

Analyse:

4,399 mg gaben 8,770 mg CO_2 und 2,030 mg H_2O.

$C_{25}H_{28}O_6N_2 \cdot HClO_4$ (552,5).

Ber.: C 54,30% H 5,25%.

Gef.: C 54,40% H 5,31%.

Versuch zur Darstellung der Benzalverbindung des roten Chinons.

250 mg rotes Chinon wurden in 6 ccm absol. Alkohol suspendiert. Dann wurden 2 ccm Benzaldehyd zugegeben und auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Unter Zugabe von 50 mg Natrium in 2 ccm Alkohol trat sofortige Lösung ein. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, etwas Bicarbonatlösung zugegeben und mit Chloroform extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Chloroform abdestilliert. Der Rückstand wurde in Methylalkohol gelöst und mit wenigen Tropfen Jodmethyl versetzt. Beim Stehen über Nacht trat Krystallisation ein. Als abgesaugt wurde zeigte sich jedoch, daß ein geringer Teil amorph ausgefallen war. Ausbeute: 60 mg.

Da sich das Präparat nicht reinigen ließ, wurde das Rohprodukt analysiert.

Verlust: 100° (H.V.) 10,6%.

Analyse:

3,981 mg gaben 8,585 mg CO_2 und 2,070 mg H_2O.

$C_{28}H_{26}O_4N_2 \cdot CH_3J$ (596).

Ber.: C 58,40% H 4,87%.

Gef.: C 58,83% H (5,82%).

Obiger Ansatz wurde auch in Abwandlung auf 100 mg Oximhydrochlorid durchgeführt. Das aus Chloroform zurückbleibende gelbrote krystalline Produkt setzte sich nicht mit Perchlorsäure um. Es entstand also, falls Ausgangsmaterial vorlag, nicht das sonst schwer lösliche Oximperchlorat. Demnach könnte auch in diesem Falle eine Umsetzung eingetreten sein.

Darstellung von Dihydrobrucindimethylsulfat.

6 g Dihydrobrucin wurden in 30 ccm Chloroform gelöst. Dann wurden 2 g Dimethylsulfat in 10 ccm Chloroform allmählich zugegeben. Da sich die Lösung erwärmte, wurde etwas mit Eis gekühlt. Alsbald schieden sich weiße Krystalle ab. Ausbeute: 4,0 g.

Durch Einengen des Chloroforms wurden noch weitere 1,8 g erhalten. Die Verbindung hält hartnäckig Chloroform fest.

$C_{25}H_{34}O_8N_2 \cdot S$ (422).

Methyldihydrokakothelin aus Dihydrobrucindimethylsulfat.

4 g Dimethylsulfatverbindung wurden mit 120 ccm 10proz. Salpetersäure 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die Farbe der Lösung wechselte von dunkelrot zu gelbrot. Beim Abkühlen trat Krystallisation ein, die durch Stehen über Nacht im Eisschrank verstärkt wurde. Es wurde abgesaugt und gewaschen mit verdünnter Salpetersäure, Aceton. Ausbeute: 1,3 g.

$C_{21}H_{23}O_7N_3 \cdot CH_3 \cdot NO_3$ (406).

Reduktion von Methyldihydrokakothelin mit schwefliger Säure.

300 mg Substanz wurden in 15 ccm Wasser suspendiert. Dann wurde bei 0° solange Schwefeldioxyd eingeleitet, bis die Farbe der Krystalle einheitlich weiß geworden war. Ausbeute: 300 mg.

Umwandlung in die violette Farbe.

300 mg weißes Produkt wurden in 30 ccm Wasser suspendiert und beim Erhitzen auf dem Wasserbade solange mit schwefliger Säure behandelt, bis die Farbe der Lösung dunkelviolett geworden war. Durch Zugabe von 5 ccm 2-n Perchlorsäure wurden dunkelviolette Krystalle ausgefällt. Ausbeute: 250 mg.

Zur Analyse wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und durch Zugabe von Perchlorsäure ausgefällt.
Verlust: 120° (H.V.) 0,3%.

Analyse:

4,570 mg gaben 8,050 mg CO_2 und 2,060 mg H_2O.
$C_{21}H_{25}O_7N_3 \cdot CH_3 \cdot ClO_4$ (543,5).
Ber.: C 48,57% H 5,15%.
Gef.: C 48,06% H 5,01%.

Darstellung der violetten Monomethylsulfitverbindung der Dihydrokakothelinbase.

300 mg Methylnitrat wurden in 6 ccm Wasser gelöst, dann wurden 2 ccm Wasser, in dem 140 mg Natriumsulfit + $7H_2O$ (1 Mol.) gelöst waren, hinzugegeben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade trat Violettfärbung auf. Es wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und etwas schweflige Säure zugegeben. Beim Abkühlen in Eis schieden sich dunkelviolette Krystalle ab. Ausbeute: 200 mg.

Das Produkt ist im Wasser fast unlöslich, es wurde daher ohne weiteres analysiert.

Verlust: 120° (H.V.) 7,7%.

Analyse:

4,340 mg gaben 7,965 mg CO_2 und 2,060 mg H_2O.

$C_{21}H_{23}O_7N_3 \cdot CH_3 \cdot SO_3H$ (525).

Ber.: C 50,27% H 5,14%.

Gef.: C 50,05% H 5,27%.

Oxydation des violetten Methylsulfits mit Salpetersäure.

200 mg des violetten Methylsulfits wurden mit 4 ccm 2,5-n Salpetersäure etwa 2 Minuten stark gekocht. Die Farbe der Lösung wurde sofort gelbrot. Durch Kühlung in Eis schieden sich gelbe Krystalle ab. Ausbeute: 100 mg.

Die qualitative Probe auf Schwefel verlief positiv.

Verlust: 120° (H.V.) 5,6%.

Analyse:

4,611 mg gaben 8,490 mg CO_2 und 2,050 mg H_2O.

$C_{21}H_{21}O_7N_3 \cdot CH_3 \cdot SO_3H$ (523).

Ber.: C 50,35% H 4,78%.

Gef.: C 50,21% H 4,94%.

Der Abbau des rotgelben Methylsulfits mit Brom führte zu nicht krystallinen Produkten.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Leuchs, sage ich meinen aufrichtigsten Dank für die wertvollen Ratschläge und das rege Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte.

Literaturverzeichnis.

(1) B. 44 (1911) 2864.
(2) H. Leuchs, B. 65 (1932) 1232, Formeln des Strychnins und Brucins.
(3) A. 480 (1930) 43.
(4) Journ. Chem. Soc. (1927) 2389, (1928) 206.
(5) Am. Soc. 44 (1922) 1397.
(6) A. 482 (1930) 51.
(7) B. 55 (1922) 565.
(8) H. Leuchs u. Mitarbeiter, B. 55 (1922) 564.
(9) H. Leuchs u. R. Anderson, B. 44 (1911) 2136.
(10) H. Leuchs u. Mitarbeiter, B. 55 (1922) 564.
(11) H. Leuchs, B. 55 (1922) 724.
(12) H. Leuchs, B. 43 (1910) 1042.
(13) H. Leuchs, B. 55 (1922) 725, Anm. 2.
(14) H. Leuchs, B. 55 (1922) 726.
(15) H. Leuchs, B. 55 (1922) 2403; H. Leuchs u. C. Taube, B. 57 (1924) 1092.
(16) H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. 64 (1931) 455.
(17) A. Hanssen, B. 55 (1922) 240.
(18) H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. 63 (1930) 1047.
(19) A. Hanssen, B. 17 (1884) 2849; A. Hanssen, B. 18 (1885) 777; J. Tafel, A. 301 (1898) 297; J. Tafel, A. 304 (1899) 36; H. Wieland u. W. Münster, A. 469 (1929) 216; H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. 64 (1931) 455.
(20) H. Wieland, A. 482 (1932) 51.
(21) H. Wieland u. W. Münster, A. 480 (1930) 39.
(22) Siehe kommende Veröffentlichung.
(23) H. Leuchs u. Mitarbeiter, B. 42 (1909) 3709, 3067; B. 44 (1911) 2145; B. 45 (1912) 210, 3418.
(24) K. Warnat, Helvetica Chimica Acta 14 (1931) 997.
(25) Journ. Chem. Soc. (1930) 1771.
(26) H. Leuchs, B. 44 (1911) 2141.
(27) Journ. Chem. Soc. (1929) 987, 982, 998.
(28) H. Leuchs u. Mitarbeiter, B. 44 (1911) 3047.
(29) B. 55 (1922) 3937.

Lebenslauf.

Am 13. August 1910 wurde ich, Kurt Jaegers, als Sohn des Bankvorstehers Heinrich Jaegers in Berlin-Lichtenberg geboren. Ich besuchte dort ab Ostern 1917 die Vorschule des Jahn-Realgymnasiums, Ostern 1920 wurde ich in die Sexta der Anstalt aufgenommen.

Nach der Erlangung des Reifezeugnisses, Ostern 1930, widmete ich mich an der Universität Berlin dem Studium der Chemie und Physik. Im Juni 1933 bestand ich am I. Chemischen Institut das erste Verbandsexamen, die zweite Verbandsprüfung legte ich im November 1934 ab. Ich begann dann mit der chemischen Doktorarbeit unter Leitung des Herrn Professor Dr. H. Leuchs, die ich Ende Juli 1936 abschließen konnte.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten: Bodenstein, Dessoir, Eitel, Feigl, Günther, Just, Köhler, Krause, Leuchs, Nernst, Ohle, Polanyi, Schlenk, Traube, Wehnelt, Wolf.